

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-205520

(43)Date of publication of application : 09.09.1991

---

(51)Int.Cl. G01J 1/00

G01J 1/02

---

(21)Application number : 02-053332 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1990 (72)Inventor : MIYASAKA TSUTOMU

---

(30)Priority

Priority number : 01271079 Priority date : 18.10.1989 Priority country : JP

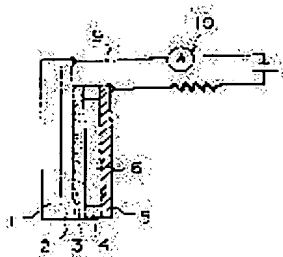
---

## (54) PHOTOELECTRIC CONVERTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high sensitivity and high response speed by combining a counter electrode with a photoresponsive electrode formed by providing a thin film of photosensitive dye protein at the boundary between a conductive electrode substrate and an ion conductive electrolyte.

CONSTITUTION: The conductive electrode substrate (thin film) 2 which is a work electrode is supported on a transparent base 1. An oriented film 3 consisting of the photosensitive dye protein, the electrolyte 6 and the counter electrode 5 are disposed on this substrate 2, by which the above photoelectric converting



no semiconductor (?)

element is formed. The photosensitive dye protein is preferably bacteriorhodopsin or the deriv. thereof. The pH of the electrolyte 6 is preferably 5 to 10. The strong photoresponsiveness is thus obtd.

---

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-205520

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>G 01 J 1/00  
1/02

識別記号

Z 9014-2G  
A 9014-2G

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)9月9日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全10頁)

⑭ 発明の名称 光電変換素子

⑯ 特 願 平2-53332

⑰ 出 願 平2(1990)3月5日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)10月18日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-271079

㉑ 発 明 者 宮 坂 力 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内㉒ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

## 明 細 書

1. 発明の名称 光電変換素子

2. 特許請求の範囲

1) 導電性の電極基板とイオン伝導性の電解質との界面に感光性色素蛋白質の薄膜を設けて成る光応答電極に対極を組合せたことを特徴とする光電変換素子。

2) 感光性色素蛋白質がバクテリオロドプシンもしくはその誘導体であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。

3) 電解質のpHが5～10であることを特徴とする請求項1又は2記載の光電変換素子。

4) 感光性色素蛋白質の薄膜が配向性膜であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。

5) 電解質が溶液状であり、かつpH緩衝剤の添加量が $10^{-2}$ モル/l以下であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の光電変換素子。

6) 電解質が固体電解質であり、かつpH緩衝剤の添加量が $10^{-2}$ モル/dm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の光電

変換素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電気化学的手法に基づく光電変換素子に関する。本発明の光電変換素子はロドプシンを代表とする感光性色素蛋白の超薄膜が吸収する微弱な光を迅速な応答で電流信号に変換する機能を有し、光センサーや光スイッチとして有効に利用できるものである。

(従来の技術)

ロドプシンに代表される感光性色素蛋白は可視光を吸収しサイクリックな反応系によってこれを高い効率で化学的な仕事に変換できるという特徴を有している。バクテリオロドプシン類においては光吸収の結果として一方向へのプロトンの能動輸送が達成され、従ってこれらはプロトンポンプと称されている。ロドプシン類の感光性色素蛋白としては視物質ロドプシンとバクテリオロドプシンがよく知られ、後者は特に生体外での安定性に優れる点でバイオ素子への利用が注目されてい

る。

バクテリオロドプシンの光応答を生体外で物理的信号として取出す手段としては光電変換による方法がデバイスへの応用に有利なために一般的に行われている。

光電変換のためにはある程度分子が配向をもった薄膜が必要であり、これらは主に電場配向法、静電吸着法、あるいは Langmuir - Blodgett 法などによって作製されている。

バクテリオロドプシンの配向化された薄膜を用いる光電変換の方法として薄膜を2種の導電性電極基板の間にはさんでサンドイッチ型の乾式セル (dry cell) を作製し、光ボルタイック (photovoltaic) な応答をみる方法が一般的に知られる。これらは例えば、K. Nagy, Biochem. Biophys. Res. Commun., 85, p p 383-390 (1978年)、あるいは G. Varo, Acta biol. Acad. Sci. hung., 32, p p 301-310 (1981年) に記載されており、電場配向法による電着薄膜などが用いられている。この方

以上のサンドイッチ型光ボルタイックセルの他の欠点は、感光性色素蛋白の薄膜に密着してこれをはさむ2電極の間で電気的リークが生じやすいことである。特にLB膜のような超薄膜においては膜厚が薄いほどこの防衛が困難であり、層数の小さいLB膜を用いることは出力の低下にもつながるため有用性はない。さらに以上のような乾式セルにおいては薄膜中の水分あるいは測定環境の湿度が応答感度に著しい影響を与えることが出力の再現性の点で本質的な問題点となる。

乾式セルとは系を変えて、種々の担持材料あるいは脂質二分子膜を用いて作った感光性色素蛋白の薄膜を電解液を隔てる隔膜として用い、電解液中の2電極間で隔膜の両側に生じる光電位変化を電圧もしくは電流の変化として捕える方法が、例えば K. Singh et al., Biophys. J., 31, p p 393-401 (1980年)、L. A. Drachev et al., FEBS Letters, 39, 43-45 (1974年)、M. C. Blok et al., FEBS Letters, 76, 45-50 (1977年)、および特開昭

法は比較的厚い膜 (通常吸光度で1以上) を用いることにより高い光起電力応答 (数V) が得られるのが特徴である。しかし、膜が極めて高抵抗 (通常  $10^{10} \text{ M}\Omega/\text{cm}$ ) なため電流応答は小さく、光量に対する応答量の直線性の点でより有利な光電流の形で応答を捕えるのは困難であった。電流応答を得るためには、例えば特開昭62-63823号に示されるように電界効果トランジスタ (FET) などを用いて電気信号の変換を行うことができる。しかし、光起電力の応答が本来示す出力の非直線性をこれによって改善することはできない。

T. Furuno et al., Thin Solid Films, 160, p p 145-151 (1988年) には、バクテリオロドプシンを含む紫膜 (purple membrane) の Langmuir-Blodgett (LB) 膜を電極上に累積してサンドイッチセルを作製し、光電変換を電流応答として得る手段が開示されているが、光電流は数10層の累積層をもってしても  $10^{-11} \text{ A}$  のオーダーと極めて小さい。

62-9228号に示されている。しかし、これらの方法では、光応答性の薄膜が電極材料と接合しておらず溶液のイオン伝導を介して応答が伝わるために応答速度が極めて遅い (秒~分のオーダー) ことと、隔膜を用いるために素子の薄膜化が難しいことが大きな欠点となる。

そこでバクテリオロドプシンが水中で行うプロトンの光輸送を、pH応答性のトランスジューサー (特にイオン応答性 FET = ISFET) を薄膜の基板に直接用いることによって、電気信号として捕える方法が特開昭59-197849号あるいは同62-11158号に提案されている。ISFETを含めたpH応答性あるいはイオン応答性のセンサー電極はプロトンやイオンの濃度変化を電極材料の表面電位の変化として捕えるのが特徴であり、いわゆるポテンシオメトリックな方法を採用している。しかしポテンシオメトリックな検出法の欠点として精度が悪く値が安定しにくいことと、またバクテリオロドプシンのような輸送蛋白質に用いた場合応答速度が遅くなること

があげられる。

(本発明が解決しようとする課題)

従来の方法による感光性色素蛋白を用いる光電変換系は第1に該蛋白の薄膜を電極間にはさんで光起電力を取出す方法と第2に薄膜を電気化学セルの隔膜に用いて光起電力を取出す方法、そして第3に薄膜をイオン感応性トランスジューサーに固定してポテンシオメトリックに光応答を検出する方法に大別される。しかし第1の方法では膜が十分な厚みをもっていることが出力の確保と素子の作製に要求される結果使用する蛋白量が多くなることがコスト上の問題点となる。さらに応答感度が湿気等に大きく影響されることも性能上の問題である。また、第1、第2、第3の方法はいずれも出力が起電力の形で得るために応答量が入力的光量に対して直線性をもたないことが、光センサー等に利用する際に問題点となる。また、第2、第3の方法はさらに応答速度が遅いことが光スイッチ等に用いる際に問題点となる。

本発明の目的はしたがって、感光性色素蛋白の

超薄膜を用いる高感度で応答速度の速い光電変換素子を提供することであり、第2には、出力の再現性が良好で且つ応答の速いアンペロメトリックな光電変換素子を提供することであり、第3には、LB膜の数層に相当する極めて薄い膜を用いても高出力の光応答を与える光電変換素子を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明の以上の目的は、導電性の電極基板とイオン伝導性の電解質との界面に感光性色素蛋白質の薄膜を設けて成る光応答電極に對極を組合せたことを特徴とするアンペロメトリックな光電変換を行う光電変換素子によって達成することができた。

本発明の光電変換素子は、基本的には導電性の電極基板(作用極)、感光性色素蛋白質の薄膜、イオン伝導性電解質、そして對極の少くとも4つの要素から成っておりこれらはこの序列をもって接合されており、電気化学セルを構成している。素子はこれらの要素に加えて必要ならば第3の電

極要素として参照電極を含んでもよく、参照電極はイオン伝導性電解質中に置かれる。2種あるいは3種の電極は外部回路と連結し、作用極と對極もしくは参照電極との間には外部から電圧が印加されてもよい。第1図、第2図にはそれぞれ2電極系、3電極系を用いた典型的な素子と回路の構成を示した。

第1図および第2図中、1は作用極である導電性電極基板2(ここでは薄膜)を担持する透明支持体であり、3は感光性色素蛋白質の薄膜、5は對極、6は電解質(典型的には塩の水溶液)、4は6を保持するためのスペーサーであり、7は参照電極である。8は電極5と7を担持する支持体である。9は導線であり、10は電極2と5の間を流れる電流の測定装置である。11は電極電位モニターのための電圧測定装置である。

セルは第1図および第2図に示すような電解質を内包した層構造をとることが好ましいが、同様の接合構造をとるものであれば、その形状はこれらに限られることはない。第1図および第2図

において、感光性色素蛋白質の図3がセルの外部から光信号を受けるために、支持体1と導電性電極の層2もしくは支持体8は光透過性の材料が選ばれる。また、感光性色素蛋白質と接合する導電性電極の層2は信号の画素を取出すなどの目的でパターン化されてもよく、この場合はパターン化によって孤立する複数の導電性電極の成分から複数の導線9が導き出されてこれらの各々に電流計測装置10が充てられる。

3種の電極が用いられる第2図の構成において、電流の計測装置を含む外部回路のセットアップとして有用なものの1つは定電位電解装置(ポテンシオスタット)である。

次に本発明の素子を構成する各要素について説明する。

感光性色素蛋白質の薄膜を担持する導電性電極としては各種の貴金属(Au、Pt、など)あるいは導電性の金属酸化物( $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuO}_2$ 、など)が好ましく用いられる。中でも光透過性の点で好ましいのはAuもしくはPtの

薄膜（厚さ1000Å以下）もしくは $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、及びこれらの複合体（ITO）の薄膜である。これらの中でも、光透過性の良さに加えて電極材料の化学的安定性および光応答における電流のS/N比の点で特に好ましく用いられるのは $\text{SnO}_2$ およびITOである。

$\text{SnO}_2$ およびITOの導電性は電導率として $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以上が好ましく、 $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以上が特に好ましい。

これらの導電性電極材料はガラスや樹脂など透明の支持体上に真空蒸着法やスパッタリング法などによって薄膜として担持され、その膜厚は好ましくは100～10000Å、特に好ましくは500～6000Åである。

対極としては上記の導電性電極材料と同様の材料が好ましく用いられるが、素子が参照電極を含まない2電極系の場合は、対極は参照電極としての性能を兼ねることが望ましく、この場合銀／塩化銀電極を用いることが最も好ましい。参照電極が第3の電極として用いられる場合は、好ましい

ものは銀／塩化銀電極、酸化水銀電極もしくは飽和カロメル電極であるが、素子の形状の微小化のためには銀／塩化銀電極が好ましく用いられる。これら、対極、参照電極の形状は薄膜もしくは基板の状態でもよいし、微小なグローブの形状でもよい。

本発明でイオン伝導性の媒体として用いる電解質は、電解水溶液、無機材料もしくは高分子有機材料から成る固体電解質が含まれる。電解水溶液は支持塩を含む水溶液であり、支持塩としては例えば $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{NaClO}_4$ などが用いられる。支持塩の濃度は通常0.01モル／ $\ell$ ～2モル／ $\ell$ であり、好ましくは0.05モル／ $\ell$ ～1モル／ $\ell$ である。

固体電解質としては、高分子有機材料を媒体とする高分子電解質が好ましく用いられ、例えば、ゼラチン、寒天、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、汎用のカチオンおよびアニオン交換樹脂やこれらの混合物を媒体とし、これにイオ

ンキャリアーとして支持塩と必要ならば水分を含むものが用いられる。

これらの電解質の水素イオン濃度はpH値として5以上10以下であることが効率良い光電変換を行うために必要であり、さらに好ましくは6以上9以下であることが望まれる。

pH制御のために緩衝化合物（buffer）を含むことは好ましくなく、その量は $10^{-3}$ モル／ $\ell$ 以下に制限される。固体電解質を用いる場合pH緩衝剤の量は $10^{-3}$ モル／ $\text{dm}^3$ 以下に制限される。pH設定は、酸もしくはアルカリを用いて行われる。また溶液は脱酸素処理したものを用いることが好ましい。固体電解質としては、例えば $\text{H}^+ - \text{WO}_3$ 系、 $\text{Na}^+ - \beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{K}^+ - \text{ZnO}$ 系、 $\text{PbCl}_2 / \text{KCl}$ 、 $\text{SnCl}_2$ などの無機化合物の他、ゼラチン、寒天、ポリビニルアルコール、汎用のカチオン交換樹脂やアニオン交換樹脂などの高分子化合物の媒体中にイオンキャリアーとして塩を含ませて成る高分子電解質も用いることができる。

本発明では光受容物質として生体物質である感光性色素蛋白質が用いられる。これらは光を吸収してそのエネルギーを化学的な仕事に有効に変換する生体由来の蛋白質およびその誘導体であり、例えば脂物質ロドプシン、バクテリオロドプシン、ハロロドプシン、フオボロドプシン、アーキロドプシンなどのロドプシンファミリーが挙げられる。これらのうち、本発明に最も好ましいのは生体外での安定性の点で優れるバクテリオロドプシンである。バクテリオロドプシンは脂物質ロドプシンと同様にオプシンを蛋白としレチナールを発色団としてもつレチナール蛋白の一種であり、高度好塩菌ハロバクテリア（*Halobacterium halobium*）の細胞形質膜より、例えば D. Oesterhalt, W. Stoerkenius, Methods Enzymology, 31, p p 667-678 (1974年)に記載される方法に従って、紫膜と呼ばれるディスク状物質として精製することができる。この紫膜はバクテリオロドプシンの三量体が二次元六方格子の結晶構造をとり、その間隙を境界脂質（ロドプシン重畳の約1

／3) が取り囲む構造から成っていると考えられている (R. Henderson and P. N. T. Unwin, *Nature*, 275, p p 28-32 (1975年))。バクテリオロドプシンは発色団としてレチナール (ビタミンA誘導体) を含んでいる。レチナールは蛋白質分子鎖の216番目のアミノ酸であるリジンのε-アミノ基と schiff 結合をしており、この結合がもたらすオプシシフトと呼ばれる長波長シフトによって広い可視吸収が賦与されている。

ロドプシン系列の感光性色素蛋白は可視域に550~560nmを極大とする広い吸収を有し、光吸収によって水素イオンをベクトル的に輸送するいわゆるプロトンポンプの機能を有する。ロドプシンの光ポンプ機能に関しては、池上 明, 蛋白質・核酸・酵素・第34巻, 第5号, p 440-461、あるいは A. Ikegami, et al., *Springer Proc. Phys.*, 20, p p 173-182 (1987年) に解説がある。またこの機能を生体外で光電変換あるいは光からpH変化などの化学エネルギーへの変換に利用した研究例は、例

えば K. Singh, et al., *Biophysical J.*, 31, p p 393-402 (1980年) 及び K. Ihara and Y. Mukohara, *FEBS Letters*, 240, p p 148-152 (1988年) とその引用文献に示されている。

本発明で特に好ましく用いられるバクテリオロドプシンは、化学的処理を経てその発色団であるレチナール部分を各種の異性体もしくは誘導体に変換することによって、その吸収波長域の長波長化もしくは短波長化を行うことが可能である。これらのレチナールの異性体および誘導体の例としては、

1. all-trans-レチナール  
(吸収極大 570nm)
2. 13-cis-レチナール  
(吸収極大 550nm)
3. 3,4-ジヒドロレチナール  
(吸収極大 593nm)
4. 5,6-ジヒドロレチナール  
(吸収極大 475nm)

#### 5. レトロー-レチナール

(吸収極大 430nm)

また、例えば T-Mogiら、*Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 85, p p 4148-4152 (1988) に示されるように、遺伝子組み換え操作によってロドプシンのアミノ酸配列を一部変えることによって吸収波長域の異なるロドプシン誘導体を得ることができる。

これらの波長変換型のロドプシン誘導体もまた光受容体として本発明に有効に利用することができる。

本発明において用いられる感光性色素蛋白質はその薄膜を形成する過程で各種のバインダー材料と混合して用いることができる。バインダー材料としては例えば、リン脂質、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪族アミン、脂肪族アミドなどの両親媒性化合物、コラーゲン、アルブミン、セルロース、キチン類などの生体高分子化合物、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリカーボネートなどの合成高分子化合

物などが挙げられる。

次に本発明の感光性色素蛋白質を薄膜として素子の構成中に組み込む手段について説明する。本発明で用いるロドプシン等の感光性色素蛋白質はそれを薄膜化する工程において該蛋白質分子が薄膜の厚み方向に対して一次元的に同方向に配向した構造をとることが好ましい。この配向化された膜を用いることによって本発明はその機能を著しく向上させることができる。

感光性色素蛋白質分子の配向化に有用な薄膜形成方法としては例えば、K. Nagy, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 85, p p 383-390 (1978年) に記載の電着法などの電場を利用する方法、D. Neugebauer, et al., *FEBS Letters*, 78, p p 31-35 (1977年) に記載の磁場を利用する方法、T. Furuno, et al., *Thin Solid Films*, 160, p p 145-151 (1988年) に記載のLB膜作製法、また、A. E. Blaurock, *J. Mol. Biol.*, 93, p p 139-158 (1975年) あるいは K. Singh, et al., *Biophys.*

J., 31, pp 393-402 (1980年)に記載されるようにカチオン性膜などの特定の材料表面への吸着特性を利用する方法などを用いることができる。

バクテリオロドプシンのLB膜作製法については、例えば、T. Furuno et al., ThinSolid Films, 160, pp 145-151 (1988年)あるいはS-B. Hwang et al., J. Membrane Biol., 36, pp 115-135 (1977年)に記載される方法を用いることができる。本発明の光電変換素子が十分な感度を有するためには少なくとも2層以上の最大50層以下のLB膜が用いられることが好ましく、4層以上10層以下のLB膜が用いられることが特に好ましい。本発明においてはバクテリオロドプシンの薄膜として上記のような超薄膜を適用できることが大きな特徴であり、超薄膜を用いることで迅速な光応答を達成できるとともに、薄膜の光学吸収を最小とすることで感光波長域の異なるバクテリオロドプシンの素子を複数重ね合わせて多層構造とすることにより、カラ

向化を利用して達成することが可能であり、この目的からは、ロドプシン分子が担持される電極基板は酸化物の表面（すなわち水酸基をもつ表面）を有することが好ましい。

本発明で示す光電変換素子は光の入射のON, OFFに対応して電流の変化を外部回路に与えるものであるが、電流応答がより高いS/N比を与えるためには、通常、感光性色素蛋白質が担持される作用極は電気化学的にカソードイック(cathodic)な分極状態をとることが好ましい。カソードイックな分極状態は、該作用極に対極もしくは参照電極に対して外部回路から負のバイアスを印加することによって達成される。このバイアスは好ましくは飽和カロメル電極(SCE)に対して+0.1〜0.5V、更には0〜0.45Vの範囲である。

次に本発明の実施態様を示すが、これらに限定されるものではない。

#### (実施例1)

Oesterhaltらの方法に従って、Halobacterium

一面像の受光素子を構築することが可能となる。

この超薄膜を上述のpHを有する電解質と接合させることにより、優れた感度をもった光電変換素子が構築される。

これらの手段はいずれも本発明の配向性薄膜を作製するうえで有用であり、これらの手段に従って、導電性電極（作用極）の基板表面上に蛋白分子の配向性薄膜が設けられる。

これらの方法によって形成される薄膜の厚みは20Å〜10000Åの範囲が好ましく、電気抵抗をより小さくする目的では20Å〜1000Åの範囲が特に好ましい。より膜厚の小さい薄膜（500Å以下）を得るためには、上記の方法のうちで、LB膜作製法と吸着法が特に有用である。

本発明で用いる配向性の感光色素蛋白薄膜において感光色素蛋白分子が配向する好ましい方向は、バクテリオロドプシンにおいてはその蛋白分子のアミノ末端側（カチオン残基側）が導電性電極（作用極）側へ配向する方向である。このような配向はカチオン-アニオン相互作用による吸着配

halobiumの菌よりバクテリオロドプシンを感光性色素蛋白として含む紫膜を分離精製し、純水に分散して吸光度7.0(560nm)の分散液を調製した。

紫膜分散液100μlにヘキサソール100μlを加えてVortexミキサーにより振とう攪拌した後、これにDMF20μlを添加してさらにVortexミキサーと超音波水浴を併用して攪拌混合し、紫膜の懸濁液を作製した。

この懸濁液から上澄のヘキサソールの一部を除去して得た液を、展開溶液としてカルシウムイオンを5mM含む純水相上に展開し、紫膜の配向する単分子膜を作製した。このようにして得られた単分子膜の室温における表面圧力(π)-分子占有面積(A)の特性をラングミュア・フィルムバランス上で測定した結果、第3図の曲線を得た。

この紫膜の配向性単分子膜のLB膜を次のように作製した。膜厚4000Å、電導度 $3 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ のSnO<sub>2</sub>層をガラス基板上に担持した透明導電性電極のSnO<sub>2</sub>層を、塩酸と亜鉛でエ



ッチング処理してパターン化を行った。このパターン化  $\text{SnO}_2$  基板の  $\text{SnO}_2$  面上に水面上の紫膜単分子膜を  $30 \text{ dyn/cm}$  の一定表面圧力のもとで水平付着法によって移し取る操作を3回行い、基板上に3層の単分子膜を累積した。累積膜は空气中に1時間放置して乾燥させた。このようにして  $\text{SnO}_2$  導電ガラス上に配向性の紫膜の超薄膜が形成された。

対極として銀蒸着ガラス（銀の膜厚  $1000 \text{ \AA}$ ）を用い、銀蒸着面を上記の  $\text{SnO}_2$  / 紫膜電極（作用極）と向い合せ、厚さ  $1 \text{ mm}$  のテフロン製リングをスペーサーとして挿入してはり合わせてセルを作製し、セルの内部には支持塩電解液として  $\text{pH}$  が  $8.5$  の  $0.1 \text{ M}$  ( $\text{M} = \text{モル/l}$ ) の  $\text{KCl}$  水溶液を注入して密封した。このようにして全厚みが約  $3 \text{ mm}$  の薄膜セルを作製した。

作用極と対極には導線を接合させ、既述の第1図に示すような外部回路に連結させて光電応答の測定回路を構築した。次いで対極に対して作用極側に  $-0.40 \text{ V}$  の電圧を外部から印加し、紫膜

電極をカソード分極させた。この状態で外部回路には  $100 \text{ nA}$  程度のカソード電流が観測された。

光源として  $150 \text{ W}$  キセノン灯を用い、上記の状態に設定したセルに  $1 \text{ R}$  カットフィルターとバンドパスフィルター（透過中心波長、 $550 \text{ nm}$ ）を通して、作用極側から緑色光を照射した。照射と同時に外部回路にカソード光電流の速い立上り（約  $200 \text{ nA/cm}^2$ ）が観測され、光の  $\text{OFF}$  によって電流は逆方向に振れて元のレベルに戻った。この光の  $\text{ON}$ 、 $\text{OFF}$  による光電流応答は  $10^3$  回以上の繰り返しによっても減衰することなく再現することができた。第4図は光応答の挙動を示す。

光源を分光して照射し、光電流応答の分光スペクトルを測定した結果、第5図に示すように、バクテリオロドプシンの吸収に対応した作用スペクトルが得られた。この光電変換セルの光応答の速度は  $10 \text{ ms}$  以下であった。

#### 〔実施例2〕

実施例1で用いた  $\text{SnO}_2$  導電性ガラスの

$\text{SnO}_2$  層（有効面積  $1 \text{ cm}^2$ ）上に紫膜の水懸濁液（吸光度  $14.0$ ）の  $50 \mu\text{l}$  を滴下して展開し懸濁液の薄膜を作った。この薄膜上に  $\text{SnO}_2$  基板と平行に  $1 \text{ mm}$  の厚みの空気層を介して白金電極を設置し、 $\text{SnO}_2$  と白金電極間に  $\text{SnO}_2$  側が負となるように  $2000 \text{ V/cm}$  の電場を印加した状態で空气中で放置し、紫膜を乾燥させて配向性の乾膜を作製した。この乾膜を水中に基板ごと浸漬して振とうし、乾膜を基板から一度剥離させた結果、 $\text{SnO}_2$  層上に紫膜の極めて薄い吸着層が残存した。このようにして  $\text{SnO}_2$  上に配向性の超薄膜が形成された。

電解質として乾膜の厚みが  $3 \mu\text{m}$  のゼラチンとポリアクリルアミドの混合物（ $1:1$  重量比）からなる薄膜を用い、この薄膜を  $\text{pH}$  が  $7.5$  である  $0.1 \text{ M}$  の  $\text{KCl}$  水溶液の水面上に乗せて膨潤処理した。

このゼラチン膜を上記の紫膜の吸着する  $\text{SnO}_2$  層上に乗せた後、対極の銀蒸着ガラスでこれをサンドイッチして、 $\text{SnO}_2$  / 紫膜 / 高分子電解質

( $\text{KCl}$ ) /  $\text{AgCl}$  /  $\text{Ag}$  の層構成から成る薄膜セル（厚さ約  $2 \text{ mm}$ ）を作製した。

実施例1と同様に、作用極（ $\text{SnO}_2$ ）と対極（ $\text{Ag}$ ）を外部回路につなぎ、作用極に対極に対して  $-0.4 \text{ V}$  の定電位を印加した。

光源から  $550 \text{ nm}$  を中心とするバンド光をセルに照射した結果、第4図と同様な強い光電流応答が検出された。

#### 〔比較例〕

実施例1において、電解質溶液としてそれぞれ  $\text{pH}$  が  $4.0$ 、 $4.5$ 、 $5.0$ 、 $7.0$ 、 $8.5$ 、 $9.0$ 、 $10.0$ 、 $11.0$  である  $\text{KCl}$  の  $0.1 \text{ M}$  水溶液を用いた以外は同様な方法によって光電変換素子を作製し、その光電流応答を測定した結果を表-1に示す。尚、測定の電位 ( $E$ ) としては、 $-0.1 \text{ V vs. SCE}$  と  $-0.3 \text{ V vs. SCE}$  の2点を用いた。

表から明らかなように、いずれの電位においても、光応答は  $\text{pH} 5 \sim 10$  の範囲内において得られ、これより低い酸性領域と高いアルカリ領域で

は著しい応答の減少がみられた。すなわち、本素子が効率の良い光電変換を行う pH 領域は上記の範囲内であり、特に pH 7.0 ~ 9.0 の範囲において著しい効果の得られることがわかる。

表-1 光電流応答の電解質 pH 依存性

実験番号	pH	光電流応答 (nA/cm <sup>2</sup> )	
		E = -0.1 V	E = -0.3 V
1	4.0	0	0
2	4.5	0	0
3	5.0	10	20
4	7.0	100	180
5	8.5	180	210
6	9.0	160	180
7	10.0	40	45
8	11.0	0	0

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明の光電変換素子の構造を示す模式図である。

図中、1は透明支持材料、2は導電性薄膜、3は感光性色素蛋白質の配向膜、4はスペーサー、

5は対極、6は電解質、7は参照電極、8は支持材料、9は導線、10は電流検出装置、11は電位モニターのための電圧計を示す。

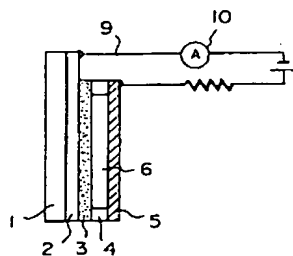
第3図は実施例1の感光性色素蛋白質膜の単分子膜の表面圧力 ( $\pi$ ) と分子占有面積 (A) の特性を示す  $\pi$ -A 曲線 (グラフ) であり、

第4図は実施例1の光電変換素子の光電流応答を示すグラフであり、

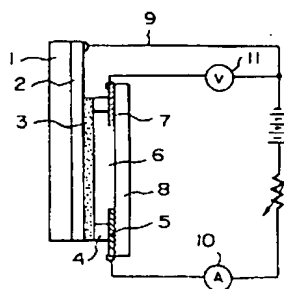
第5図は実施例1の光電変換素子の光電流応答の分光スペクトルを示すグラフである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

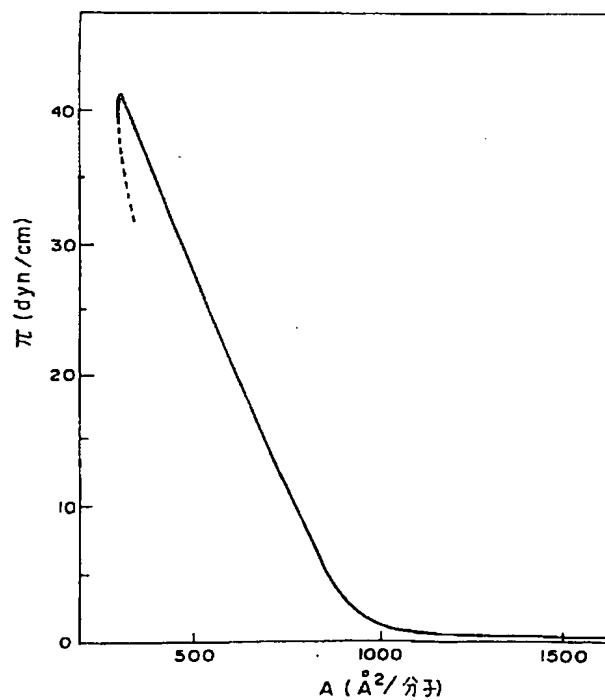
第1図



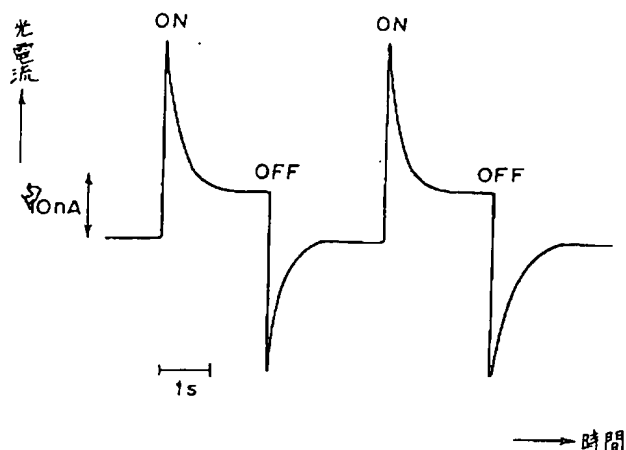
第2図



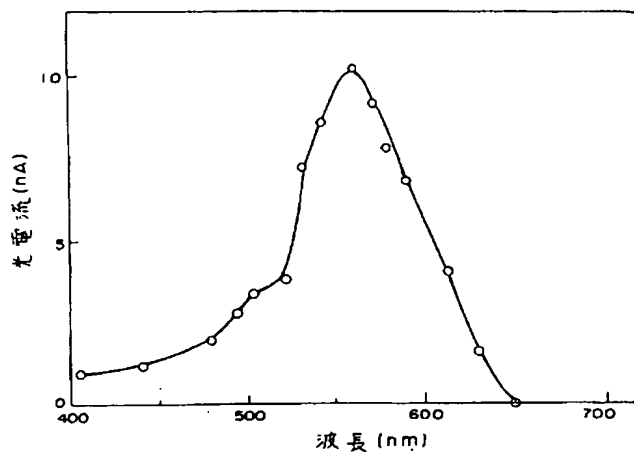
第3図



第 4 図



第 5 図



## 手 続 補 正 書

平成 2 年 6 月 4 日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示 平成 2 年特願第 5 3 3 3 2 号

2. 発明の名称 光電変換素子

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 富士写真フイルム株式会社 東京本社  
 電話 (406)2537

万 査



特許庁

2. 6. 5

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

1) 第2頁6行目の

「蛋白」を

「蛋白質」と補正する。

2) 第2頁11行目の

「蛋白」を

「蛋白質」と補正する。

3) 第3頁18行目の

「biol.」を

「Biol.」と補正する。

4) 第5頁4行目の

「特にLB膜の」の前に

「超薄化は素子にとって重要なものの、」

を挿入する。

5) 第5頁5行目の

「この防御」を

「この電氣的リークの防御」

と補正する。

6) 第6頁3行目の

「溶液のイオン伝導」を

「溶液」

と補正する。

7) 第7頁3行目の

「蛋白」を

「蛋白質」

と補正する。

8) 第7頁4行目の

「該蛋白」を

「該蛋白質」

と補正する。

9) 第7頁20行目の

「蛋白」を

「蛋白質」

「T-Mogi」を

「T.Mogi」

と補正する。

15) 第20頁15行目の

「蛋白初膜」を

「蛋白質初膜」

と補正する。

16) 第21頁7行目の

「ものであるが、」を

「ものであるが、」

と補正する。

17) 第25頁11行目の

「このようにして」を

「このようにして」

と補正する。

と補正する。

10) 第10頁8～9行目の

「これらの各々に電流計測装置10が充  
てられる」を

「これらは出力信号のスキナー等を介  
して電流計測装置10に接続される」

と補正する。

11) 第14頁5行目の

「脂物質」を

「視物質」

と補正する。

12) 第14頁10行目の

「脂物質」を

「視物質」

と補正する。

13) 第15頁10行目の

「蛋白」を

「蛋白質」

と補正する。

14) 第17頁3行目の

以上